

517, 228

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/000441 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**B01D 53/047, 53/04, C01B 3/56**

**ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES  
CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris  
Cedex 07 (FR).**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/001828

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international : 17 juin 2003 (17.06.2003)

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **MON-  
EREAU, Christian [FR/FR]; 159, rue de Charonne,  
F-75011 Paris (FR). DE SOUZA, Christian [FR/FR];  
1, rue du Capitaine Ferber, F-92130 Issy les Moulineaux  
(FR).**

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(74) Mandataires : **CONAN, Philippe etc.; L'Air Liquide, SA,  
75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).**

(30) Données relatives à la priorité :  
02/07568 19 juin 2002 (19.06.2002) FR

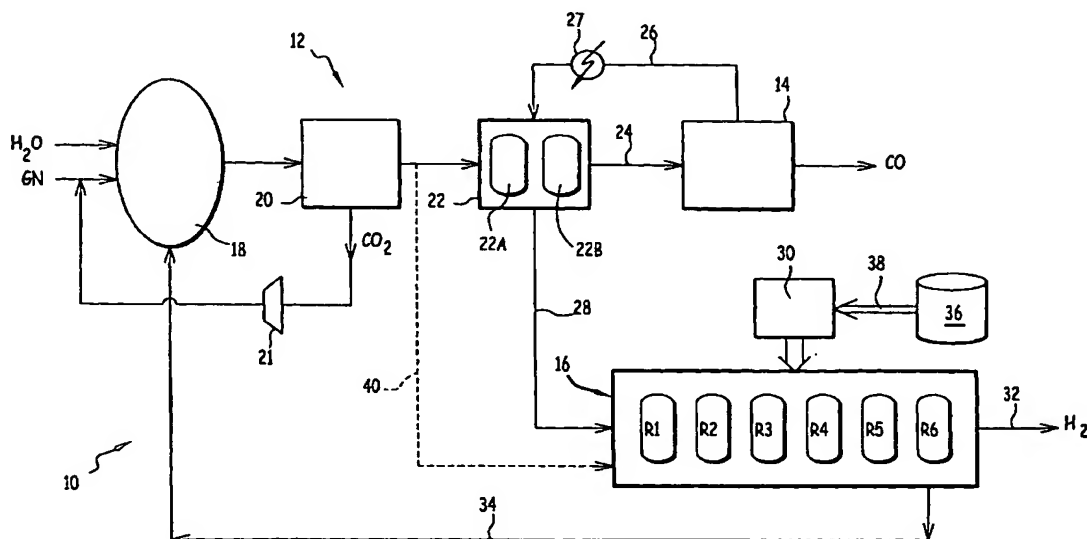
(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **L'AIR  
LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE  
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE**

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR TREATING AT LEAST ONE FEED GAS MIXTURE BY PRESSURE SWING ADSORPTION

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT D'AU MOINS UN GAZ DE CHARGE PAR ADSORPTION A MODULATION DE  
PRESSION



(57) Abstract: The invention concerns a treatment method which consists in using a pressure swing adsorption treatment unit (16) and causing said treatment unit (16) to follow a nominal operating cycle, based on nominal operating conditions and in order to ensure minimal performances of the feed gas treatment. It further consists in providing at least a pre-programmed auxiliary operating cycle, different from the nominal cycle, and, when the operating conditions differ from the nominal conditions to the extent that the treatment unit (16) no longer achieves its minimal performances, in imposing to the treatment unit (16) to follow the or one of the auxiliary cycles.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/000441 A1

Procédé de traitement d'au moins un gaz de charge par adsorption à modulation de pression.

La présente invention concerne un procédé de traitement d'un gaz par adsorption, du type dans lequel on utilise une unité de traitement par adsorption à modulation de pression, couramment appelée unité PSA (pour « Pressure Swing Adsorption »), et dans lequel on fait suivre à ladite unité de traitement un cycle nominal de fonctionnement, déterminé en fonction de conditions nominales de fonctionnement, et en vue de garantir des performances minimales de traitement.

Les unités PSA sont couramment utilisées pour la séparation et/ou la purification de gaz de charge, notamment dans les domaines de la production d'hydrogène et de dioxyde de carbone, du séchage, de la séparation des constituants de l'air, etc.

Les unités « PSA-H<sub>2</sub> » qui produisent de l'hydrogène sensiblement pur sont utilisées avec des gaz de charge d'origine variée, formés par exemple de gaz issus de reformage à la vapeur, de raffinerie ou de four à coke, ou bien formés de gaz résiduaux d'unités de production d'éthylène ou de styrène, ou d'unités de séparation cryogénique hydrogène-monooxyde de carbone.

De manière générale, une unité PSA est constituée de plusieurs adsorbants qui suivent en décalage dans le temps un cycle de fonctionnement, par la suite appelé par commodité « cycle PSA », qui est réparti uniformément en autant de temps de phase qu'il y a d'adsorbants en fonctionnement, et qui est formé d'étapes de base, à savoir les étapes :

- d'adsorption à sensiblement une haute pression du cycle ;
- de dépressurisation à co-courant, généralement depuis la haute pression du cycle ;
- de dépressurisation à contre-courant, généralement jusqu'à la basse pression du cycle ;
- d'élution à sensiblement une basse pression du cycle ; et

- de repressurisation, depuis la basse pression du cycle jusqu'à la haute pression du cycle.

Par la suite, on s'intéresse au fonctionnement d'une unité PSA en régime établi, c'est-à-dire en dehors de périodes transitoires de démarrage ou d'arrêt de l'unité qui correspondent généralement à des cycles spéciaux élaborés à cet effet.

La contrainte principale de fonctionnement d'une unité PSA en régime établi consiste en le niveau de pureté du produit. Sous cette condition de fonctionnement, les performances de traitement d'une unité PSA sont alors généralement optimisées soit pour maximiser le rendement d'extraction (quantité de gaz produit/quantité de ce gaz présent dans le gaz de charge), soit pour minimiser l'énergie consommée.

On obtient de la sorte un cycle nominal de fonctionnement de l'unité PSA, déterminé directement en fonction des conditions nominales de fonctionnement (débit du gaz de charge, débit du gaz traité, composition du gaz de charge, température de fonctionnement de l'unité, ...).

Lorsque les conditions de fonctionnement ne s'écartent que de peu des conditions nominales, on a proposé par le passé de réguler le fonctionnement de l'unité PSA en ajustant un ou plusieurs paramètres du cycle nominal de façon à garantir que les performances de traitement restent supérieures à des limites minimales prédéfinies. Deux régulations qui relèvent de cette approche sont :

- la régulation « de capacité » qui consiste à modifier la durée du temps de phase du cycle en fonction de la variation du débit de gaz de charge ; et
- la régulation « sur le contrôle de pureté » qui consiste à modifier ce temps de phase en fonction de la pureté du gaz traité.

Cependant, lorsque les conditions de fonctionnement s'écartent de manière importante des conditions nominales de fonctionnement, le fonctionnement de l'unité PSA est dégradé, les performances escomptées n'étant plus atteintes.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de traitement du type défini plus haut, et notamment un procédé de production d'hydrogène, qui permette d'assurer la continuité de fonctionnement d'une unité PSA lors d'une variation brusque et/ou importante des conditions de

fonctionnement de l'unité, notamment celles en rapport avec le gaz de charge, et plus précisément sa composition, sa pression, son débit et/ou sa température.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de traitement du type précité, dans lequel on dispose d'au moins un cycle auxiliaire de fonctionnement préprogrammé, différent du cycle nominal, et, lorsque les conditions de fonctionnement diffèrent des conditions nominales au point que l'unité de traitement n'atteint plus ses performances minimales, on impose à l'unité de traitement de suivre le ou un des cycles auxiliaires.

Suivant d'autres caractéristiques de ce procédé, prises isolément ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- la composition du gaz de charge est une condition de fonctionnement ;
- la pression du gaz de charge ou la pression d'un gaz résiduaire en sortie de l'unité de traitement sont des conditions de fonctionnement ;

- la température du gaz de charge est une condition de fonctionnement ;

- le débit du gaz de charge est une condition de fonctionnement ;
- on dispose d'étapes intermédiaires préprogrammées de passage d'un cycle à l'autre parmi les cycles nominal et auxiliaire(s) ;

- le cycle nominal de fonctionnement est repéré par un triplet X.Y.Z, où X désigne le nombre d'adsorbants actifs de l'unité de traitement, Y le nombre d'adsorbants en adsorption simultanée, et Z le nombre d'équilibrages de pressions sur ledit cycle nominal, et au moins l'un du nombre X' d'adsorbants actifs, du nombre Y' d'adsorbants en adsorption simultanée, et du nombre Z' d'équilibrages de pressions sur le ou chaque cycle auxiliaire est différent du nombre correspondant du cycle nominal ;

- l'un des équilibrages de pressions est un équilibrage partiel, de sorte que l'un au moins des nombres Z et Z' n'est pas un nombre entier ;

- le cycle nominal et le ou chaque cycle auxiliaire comportent au moins une étape d'adsorption à une haute pression du cycle, une étape de purge consistant en une dépressurisation à contre-courant jusqu'à la basse pression du cycle, une étape d'élution à ladite basse pression, et une étape de

repressurisation jusqu'à ladite haute pression, le ratio

$\frac{\text{durée de la phase d'adsorption}}{\text{durée des étapes de purge et d'élution}}$  étant compris sensiblement entre 0,5 et

2 pour chacun des cycles ; et

- l'unité de traitement est une unité de production d'hydrogène.

5 L'invention a aussi pour objet une installation de production combinée d'hydrogène et de monoxyde de carbone comportant :

- au moins un réacteur de production d'un gaz de synthèse,
- au moins une unité de décarbonatation du gaz de synthèse,
- au moins une unité d'épuration du gaz décarbonaté,

10 - au moins une unité cryogénique de production de monoxyde de carbone, reliée à une sortie de l'unité d'épuration, et

- au moins une unité de traitement par adsorption à modulation de pression reliée à une autre sortie de l'unité d'épuration

15 caractérisée en ce que ladite unité de traitement par adsorption à modulation de pression est apte à la mise en œuvre du procédé tel que défini précédemment.

L'unité d'épuration comporte au moins deux bouteilles d'adsorbants afin de permettre le fonctionnement en continu de l'installation. L'unité de traitement par adsorption à modulation de pression comporte quant à elle un  
20 nombre variable d'adsorbants, en fonction des débits et/ou du rendement en hydrogène recherché, le nombre d'adsorbants peut ainsi varier de quatre à seize.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en se référant aux  
25 dessins sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation de production combinée d'hydrogène et de monoxyde de carbone, comportant une unité PSA mettant en œuvre un procédé selon l'invention ; et

30 - les figures 2 et 3 sont des diagrammes de fonctionnement de l'unité PSA de la figure 1.

Sur la figure 1 est représentée une installation 10 de production combinée d'hydrogène et de monoxyde de carbone à partir à la fois d'eau et d'un gaz de charge constitué de gaz naturel GN. L'installation comporte une

ligne 12 de traitement du gaz naturel, en aval de laquelle sont raccordées à la fois une unité cryogénique 14 de production de monoxyde de carbone (CO) et une unité 16 de production d'hydrogène (H<sub>2</sub>), détaillée plus loin.

La ligne de traitement 12 comporte, d'amont en aval :

5           - un réacteur 18 de production d'un gaz de synthèse, dans lequel le gaz naturel est désulfuré, des hydrocarbures lourds sont décomposés en méthane et en dioxyde de carbone, et le méthane est converti en gaz de synthèse riche en hydrogène et contenant du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone ;

10           - une unité 20 de décarbonatation par lavage aux amines, dont un flux résiduaire riche en dioxyde de carbone est recomprimé en 21 et recyclé en amont du réacteur 18 ; et

          - une unité 22 d'épuration permettant d'arrêter la quasi-totalité de l'eau et d'abaisser fortement la teneur en dioxyde de carbone.

15           Une première sortie 24 de l'unité d'épuration 22 est raccordée à l'unité cryogénique 14, qui comporte une ligne 26 de retour à la ligne d'épuration pourvue d'un réchauffeur 27. Une deuxième sortie 28 de l'unité d'épuration 22 est raccordée à l'unité 16 de façon à fournir le gaz de charge pour cette unité 16.

20           L'unité d'épuration 22 comporte deux bouteilles d'adsorbants 22A, 22B mises en ligne de façon alternée pour assurer l'épuration par adsorption modulée en température du mélange gazeux qui sort de l'unité de lavage aux amines 20, l'adsorption de l'eau et du dioxyde de carbone s'effectuant à froid et la désorption de ces composants à chaud.

25           L'unité 16 comporte quant à elle six adsorbants R1 à R6, comportant chacun un matériau adsorbant adapté pour fixer par adsorption des impuretés, telles que les hydrocarbures et l'eau contenus dans le gaz de charge de la ligne 28. Différents types de matériaux adsorbants sont envisageables, tels que des charbons activés, des gels de silice et/ou des tamis moléculaires.

30           L'unité 16 est de type PSA, c'est-à-dire à adsorption modulée en pression. Elle comporte à cet effet des conduites et des vannes non représentées, ainsi qu'une unité de commande 30 détaillée plus loin, adaptées pour faire suivre à chaque adsorbant R1 à R6 un cycle de période T, constitué de six temps de phase de même durée, et dont un exemple est représenté sur

la figure 2. En considérant que le cycle représenté s'applique depuis l'instant  $t = 0$  à  $t = T$  à l'adsorbeur R6, le fonctionnement de l'adsorbeur R5 s'en déduit par décalage dans le temps de  $T/6$ , celui de l'adsorbeur R4 par décalage dans le temps de  $2T/6$ , et ainsi de suite jusqu'à celui de l'adsorbeur R1 obtenu par décalage dans le temps de  $5T/6$ .

Du fait de la dualité temps de phase/adsorbeur, cela revient à considérer que, sur la figure 2, l'adsorbeur R6 suit le premier temps de phase représenté entre les instants  $t = 0$  et  $t = T/6$ , l'adsorbeur R5 suit le deuxième temps de phase représenté entre les instants  $t = T/6$  et  $t = 2T/6$ , et ainsi de suite jusqu'à l'adsorbeur R1 qui suit le sixième temps de phase représenté entre les instants  $t = 5T/6$  et  $t = T$ .

Sur la figure 2, où les temps  $t$  sont portés en abscisses et les pressions absolues  $P$  en ordonnées, les traits orientés par les flèches indiquent les mouvements et destinations des courants gazeux, et, en outre, le sens de circulation dans les adsorbeurs R1 à R6 : lorsqu'une flèche est dans le sens des ordonnées croissantes (vers le haut du diagramme), le courant est dit à co-courant dans l'adsorbeur ; si la flèche dirigée vers le haut est située au-dessous du trait indiquant la pression dans l'adsorbeur, le courant pénètre dans l'adsorbeur par l'extrémité d'entrée de cet adsorbeur ; si la flèche, dirigée vers le haut, est située au-dessus du trait indiquant la pression, le courant sort de l'adsorbeur par l'extrémité de sortie de l'adsorbeur, les extrémités d'entrée et de sortie étant respectivement celles du gaz à traiter et du gaz soutiré en production. Lorsqu'une flèche est dans le sens des ordonnées décroissantes (vers le bas du diagramme) le courant est dit à contre-courant dans l'adsorbeur ; si la flèche dirigée vers le bas est située au-dessous du trait indiquant la pression de l'adsorbeur, le courant sort de l'adsorbeur par l'extrémité d'entrée de cet adsorbeur ; si la flèche dirigée vers le bas est située au-dessus du trait indiquant la pression, le courant pénètre dans l'adsorbeur par l'extrémité de sortie de cet adsorbeur, les extrémités d'entrée et de sortie étant toujours celles du gaz à traiter et du gaz soutiré en production. L'extrémité d'entrée des adsorbeurs est leur extrémité inférieure.

Ainsi, toujours en considérant que le cycle de la figure 2 s'applique depuis l'instant  $t = 0$  à  $t = T$  à l'adsorbeur R6, ce cycle comporte une phase

d'adsorption de  $t = 0$  à  $t = 2T/6$  et une phase de régénération de  $t = 2T/6$  à  $t = T$ .

Dans toute la suite, les pressions sont données en bars absolus.

Plus précisément, durant la phase d'adsorption, le gaz de charge véhiculé par la ligne 28 arrive à l'entrée de l'adsorbeur à une haute pression d'adsorption, notée PH, de 20 bars environ. Un flux d'hydrogène sensiblement pur est alors soutiré en tête, sous la même pression, et alimente en partie une ligne 32 de production d'hydrogène, le reste étant envoyé à un autre adsorbeur en cours d'étape de repressurisation décrite plus loin.

La phase de régénération comporte, de  $t = 2T/6$  à  $t = 4T/6$  :

- de  $t = 2T/6$  à  $t = t_1$ ,  $t_1$  étant inférieur à  $3T/6$ , une première étape de dépressurisation à co-courant durant laquelle la sortie de l'adsorbeur R6 est reliée à celle d'un autre adsorbeur dans une étape de repressurisation décrite plus loin, jusqu'à équilibre des pressions des deux adsorbeurs à une première pression d'équilibre, notée PE1 ;

- de  $t_1$  à  $t = t_2$ ,  $t_2$  étant inférieur à  $3T/6$ , une étape d'attente durant laquelle aucun flux ne circule dans l'adsorbeur, sa pression demeurant sensiblement égale à la première pression d'équilibre PE1 ;

- de  $t_2$  à  $t = 3T/6$ , une deuxième étape de dépressurisation à co-courant durant laquelle le flux sortant à co-courant de l'adsorbeur R6 est envoyé à la sortie d'un autre adsorbeur en début d'étape de repressurisation, décrite plus loin, jusqu'à équilibre des pressions des deux adsorbeurs à une seconde pression d'équilibre PE2 ;

- de  $t = 3T/6$  à  $t = t_3$ ,  $t_3$  étant inférieur à  $4T/6$ , une troisième étape de dépressurisation à co-courant durant laquelle le flux sortant à co-courant de l'adsorbeur est décomprimé et envoyé à la sortie d'un adsorbeur en étape d'élution décrite plus loin ; et

- de  $t_3$  à  $t = 4T/6$ , une étape de dépressurisation à contre-courant, couramment appelée étape de purge, durant laquelle le flux sortant de l'adsorbeur R6 est envoyé à une ligne de résiduaire 34, raccordée en sortie au réacteur 18 ; cette étape se poursuit jusqu'à la basse pression du cycle, notée PB et valant environ 1,6 bar.

La phase de régénération comporte ensuite, de  $t = 4T/6$  à  $t = t_4$ , une étape d'élution durant laquelle le matériau adsorbant est balayé à contre-



courant par un gaz d'adsorption formé par le gaz issu de l'adsorbeur en troisième étape de dépressurisation à co-courant, afin de désorber la quasi-totalité des impuretés précédemment adsorbées. Le flux en sortie de l'adsorbeur forme alors un gaz résiduaire sous la basse pression PB, envoyé dans la ligne 34.

5 La phase de régénération comporte enfin :

- de  $t_4$  à  $t = 5T/6$ , une première étape de repressurisation à contre-courant, durant laquelle l'adsorbeur reçoit le flux issu de l'adsorbeur en deuxième étape de dépressurisation à co-courant, jusqu'à la deuxième pression d'équilibre PE2 ;

10 - de  $t = 5T/6$  à  $t = t_5$ , une deuxième étape de repressurisation à contre-courant, durant laquelle l'adsorbeur reçoit à la fois une partie des flux issus des adsorbeurs en phase d'adsorption et le flux issu de l'adsorbeur en première étape de dépressurisation à co-courant, jusqu'à ce que la pression atteigne la valeur de la première pression d'équilibre PE1 ; et

15 - de  $t = t_5$  à  $t = T$ , une troisième étape de repressurisation à contre-courant durant laquelle l'adsorbeur reçoit uniquement une partie des flux issus des adsorbeurs en phase d'adsorption, jusqu'à ce que la pression de l'adsorbeur atteigne la pression haute PH du cycle.

20 Le cycle de la figure 2 qui vient d'être décrit en détail est communément appelé « cycle 6.2.2 » en respectant la convention de notation « cycle X.Y.Z » suivant laquelle X correspond au nombre total d'adsorbeurs en fonctionnement, Y correspond au nombre d'adsorbeurs en phase d'adsorption, et Z correspond au nombre d'équilibrages de pression.

25 L'unité PSA 16 est pilotée par l'unité de commande 30, qui lui envoie les différents signaux de commande des vannes de l'unité PSA afin de faire suivre aux six adsorbeurs R1 à R6 un cycle de fonctionnement tel que décrit ci-dessus.

30 L'unité 30 est pourvue d'une mémoire 36, possédant les paramètres du cycle de la figure 2 décrit ci-dessus, mais également les paramètres d'autres cycles de fonctionnement comme il sera expliqué plus loin. La mémoire 36 est reliée à l'unité 30 via une ligne 38 de transmission de données.

Le fonctionnement global de l'installation 10 est le suivant.

En régime établi, c'est-à-dire en dehors de périodes de démarrage ou d'arrêt de l'installation, le réacteur 18 est alimenté en gaz naturel et en eau, et

produit un mélange riche en hydrogène, en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone, contenant en plus du méthane, de l'azote, de l'eau, ainsi que des traces d'hydrocarbures lourds.

Par lavage aux amines dans l'unité 20, le flux véhiculé à la sortie de cette unité 20 présente à la fois de fortes teneurs en hydrogène et en monoxyde de carbone. Un exemple des données relatives à ce gaz sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Composition en % volumique, à sec	H <sub>2</sub>	73,35
	N <sub>2</sub>	0,74
	CO	19,31
	CO <sub>2</sub>	0,01
	CH <sub>4</sub>	6,59
Débit (Nm <sup>3</sup> /h)		38 000
Pression (bar abs)		23,8
Température (°C)		35

Ce flux est envoyé à l'unité d'épuration 22, puis à l'unité cryogénique 14 qui produit un flux de monoxyde de carbone sensiblement pur, en évacuant dans la ligne 26 un mélange gazeux riche en hydrogène utilisé pour la régénération de successivement l'une et l'autre des bouteilles 22A et 22B de l'unité d'épuration.

Le flux en sortie de la bouteille 22A, 22B en régénération est envoyé dans la ligne 28, qui véhicule en continu ce flux jusqu'à l'unité PSA 16. Un exemple des données relatives à ce flux gazeux est résumé dans le tableau ci-dessous :

Composition en % volumique, à sec	H <sub>2</sub>	98,01
	N <sub>2</sub>	0,17
	CO	0,31
	CO <sub>2</sub>	0,01
	CH <sub>4</sub>	1,51
Débit (Nm <sup>3</sup> /h)		26 500
Pression (bar abs)		21,3
Température (°C)		30

Le fonctionnement de l'unité PSA 16 est imposé par l'unité de commande 30, en faisant suivre aux adsorbeurs R1 à R6 le cycle 6.2.2 de la figure 2, qui constitue un cycle nominal pour les conditions de fonctionnement détaillées ci-dessus, et pour les performances considérées comme optimales en regard du bilan matière suivant :

		Gaz produit en 32	Gaz résiduaire en 34
Composition en % volumique, à sec	H <sub>2</sub>	100	88,03
	N <sub>2</sub>	0	1,02
	CO	0	1,86
	CO <sub>2</sub>	0	0,06
	CH <sub>4</sub>	0	9,04
Débit (Nm <sup>3</sup> /h)		22 075	4 425
Pression (bar abs)		20,6	1,35
Température (°C)		30	30

Ce qui précède correspond à un fonctionnement dit nominal de l'installation 10.

Cependant, en cas de défaillances ou de difficultés de fonctionnement de l'unité d'épuration 22 et/ou de l'unité cryogénique 14, il est nécessaire, pour maintenir un flux de production d'hydrogène en 32, d'envoyer directement le flux issu de l'unité de lavage aux amines 20 à l'unité PSA 16, via une conduite de dérivation 40 tracée en pointillés sur la figure 1.

Le traitement du gaz issu de l'unité 20 par l'unité 16 qui continuerait de suivre le cycle 622 de la figure 2 se heurterait à deux limitations principales :

- une quantité d'impuretés à arrêter beaucoup plus élevée qu'auparavant pendant la phase d'adsorption avec le même volume d'adsorbant ; et

- un volume de résiduaire à évacuer beaucoup plus élevé qu'auparavant lors des étapes de purge et d'élution.

Cette dernière contrainte conduit, de façon classique, à rallonger les étapes de régénération pour conserver des débits et des pertes de charges compatibles avec le bon fonctionnement de l'unité PSA. Globalement, par les méthodes classiques de régulation comme celles évoquées dans le

préambule, on est autorisé à augmenter le nombre de cycles par heure (par réduction du temps de phase), et ainsi traiter moins de gaz par phase pour éviter la pollution de la production par les impuretés. Compte tenu en outre que la teneur en hydrogène dans le gaz en 40 est beaucoup plus faible que la teneur nominale en hydrogène du gaz en 28, la production d'hydrogène qu'il est possible d'obtenir avec l'unité PSA 16 sous un cycle 6.2.2. traitant directement le gaz issu de l'unité de lavage aux amines 20 est sensiblement plus faible que la production nominale détaillée plus haut.

L'emploi d'un cycle auxiliaire, nettement différent du cycle nominal, s'avère avantageux pour conserver des performances acceptables en termes de rendement, de pureté et/ou de productivité pour le gaz produit par l'unité PSA. Selon l'invention, un tel cycle est préalablement préprogrammé et mémorisé dans la mémoire 36 pour pouvoir être transmis, via la ligne 38, à l'unité 16 dès que ses conditions de fonctionnement s'écartent de manière importante des conditions nominales, au point que les performances minimales requises ne sont plus atteintes.

Un exemple d'un tel cycle préprogrammé est représenté sur la figure 3, et correspond à un cycle de type 6.2.1, c'est-à-dire comprenant six adsorbeurs dont deux sont en production, mais présentant un seul équilibrage de pression (à une pression notée PE').

Les conventions de notation et de représentation du cycle de la figure 3 étant identiques à celles du cycle de la figure 2, le cycle 6.2.1 ne sera pas détaillé plus avant.

Le fait de supprimer, par rapport au cycle 6.2.2 de la figure 2, un équilibrage entraîne une diminution du rendement d'extraction en hydrogène mais permet de traiter sensiblement plus de gaz de charge par phase.

La comparaison des schémas des cycles 6.2.2 et 6.2.1 montre par ailleurs que ce dernier cycle permet, à temps de phase inchangé, de disposer de plus de temps pour les étapes de purge et d'élution.

Dans ces conditions, il est possible de produire plus de 70% de la production nominale. Un exemple de bilan matière, avec utilisation de 28 000 Nm<sup>3</sup>/h sur les 38 000 disponibles en 40, est le suivant :

	Gaz en 40	Gaz produit 32	Gaz résiduaire en 34
Composition en % volumique, à sec	H <sub>2</sub>	73,35	100
	N <sub>2</sub>	0,74	0
	CO	19,31	0
	CO <sub>2</sub>	0,01	0
	CH <sub>4</sub>	6,59	0
Débit (Nm <sup>3</sup> /h)	28 000	15 814	12 186
Pression (bar abs)	23,8	20,6	1,35
Température (°C)	35	35	35

En variante non représentée, compte tenu de l'allongement des étapes de purge et d'élution consécutives au changement de cycle, il est possible de réduire le temps de phase tout en gardant une durée suffisante pour ces étapes. Cet aménagement permet de réaliser plus de cycles par heure et donc de produire plus d'hydrogène, au détriment d'environ 1% de rendement.

A l'inverse, il peut être demandé en marche auxiliaire de produire une quantité donnée d'hydrogène sensiblement inférieure à la valeur nominale mais en utilisant le minimum de gaz de charge. Dans ce cas, un cycle 6.1.3 avec un seul adsorbeur en phase de production et trois équilibrages est une solution avantageuse.

De manière plus générale, le procédé selon l'invention consiste par exemple à passer du cycle nominal à X. Y. Z à un cycle auxiliaire X'. Y'. Z' avec au moins l'un des nombres X', Y' et Z' différent des nombres respectifs X, Y et Z.

Par comparaison aux marches réduites et aux marches exceptionnelles où il est courant de faire fonctionner l'unité PSA suivant un cycle proche de son cycle nominal au moyen de régulations évoquées dans le préambule, le procédé selon l'invention se fonde sur l'idée que, lorsque les changements de charge sont fréquents ou de durée suffisamment longue, il est souhaitable de prendre en compte les différentes conditions de marche en préprogrammant à l'avance et en mémorisant les cycles correspondants qu'il est prévisible d'utiliser.

Avec une unité PSA comportant de tels cycles préprogrammés, par exemple prévus dès l'installation de cette unité, l'unité PSA est en mesure de fonctionner pour des conditions de fonctionnement diverses, moyennant des aménagements de tuyauteries et de vannes permettant de dériver tout ou  
5 partie de lignes amont à l'unité PSA considérée. La mémoire 36 comporte avantageusement des instructions de commande permettant de passer d'un cycle à l'autre, en faisant suivre à l'unité PSA 16 des étapes intermédiaires de transition.

D'autres cas de figure, modifiant de manière importante les conditions  
10 de fonctionnement de l'unité PSA, sont envisageables. Par exemple, lors de la maintenance de tout ou partie d'unités amont à l'unité PSA, le gaz de charge est fourni par une source secondaire de débit inférieur au débit nominal.

De même, le procédé selon l'invention est particulièrement intéressant  
lors de besoins périodiques d'une surcapacité de production puisqu'une  
15 diminution du nombre d'équilibrages, si nécessaire conjointement à une réduction du temps de phase, permet d'augmenter la production pour un accroissement du débit de charge, par exemple avec une source supplémentaire de gaz de charge.

On notera que cette notion de réduction d'équilibrage n'est pas limitée  
20 au cas des équilibrages complets en pression, comme ceux des cycles 6.2.2 et 6.2.1 détaillés sur les figures 2 et 3. En effet, il est possible d'arrêter un équilibrage de pression avant que l'égalité des pressions entre les adsorbants reliés l'un à l'autre soit effectivement réalisée; on parle alors d'équilibrage partiel, et non plus de nombre d'équilibrages mais de fraction d'équilibrage.

Par exemple, si en cas d'équilibrage complet la pression haute PH du cycle  
25 passe successivement à la pression intermédiaire PE1 dans le cas d'un premier équilibrage complet, puis à la pression PE2 dans le cas d'un deuxième équilibrage complet, et si la pression du second équilibrage est arrêtée à une valeur PE2' supérieure à la valeur PE2, la fraction d'équilibrage

30 réalisée est égale à  $1 + \frac{PE1 - PE2'}{PE1 - PE2}$ , par exemple égale à 1,5 équilibrage. En

d'autres termes, les nombres Z et Z' ne sont pas nécessairement des nombres entiers.

Un autre exemple d'application du procédé selon l'invention concerne l'épuration de gaz de raffinerie. Au sein d'une raffinerie, il existe plusieurs sources d'hydrogène (réacteur catalytique, réseau d'hydrogène impur, réseau fioul, etc) qui peuvent faire l'objet d'une épuration par PSA hydrogène. Ces flux gazeux sont généralement composés d'hydrogène, de sulfures d'hydrogène, d'hydrocarbures saturés et insaturés, d'hydrocarbures aromatiques, d'eau, d'azote, etc. Le traitement de ces gaz nécessite l'emploi d'adsorbants spécifiques et permettent une bonne régénération en pression des composés les plus lourds. Une fois cet adsorbant choisi et placé en bas des adsorbants, il est possible pour l'unité PSA de traiter à peu près tous les gaz hydrogénés issus d'une raffinerie.

On conçoit qu'il est alors judicieux de remplacer le cycle nominal de l'unité PSA par un cycle auxiliaire préprogrammé, en fonction des conditions de fonctionnement de l'unité. Ainsi, un gaz de charge à haute pression et riche en hydrogène (de teneur en  $H_2$  supérieur à 90%) est traité avec un cycle différent de celui utilisé pour un gaz à basse ou moyenne pression et de teneur en hydrogène de l'ordre de 60%.

Plus généralement, plus un gaz est riche en hydrogène, plus le cycle choisi parmi les cycles préprogrammés a une phase de production par adsorption longue par rapport à la phase de régénération, et inversement. Il est ainsi avantageux de préprogrammer toute une gamme de cycles PSA possédant des ratios  $\frac{\text{durée de la phase d'adsorption}}{\text{durée des étapes de purge et d'élution}}$  compris entre 0,5 et 2.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'au moins un gaz de charge par adsorption, du type dans lequel on utilise une unité (16) de traitement par adsorption à modulation de pression, et dans lequel on fait suivre à ladite unité de traitement (16) un cycle nominal de fonctionnement, déterminé en fonction de conditions nominales de fonctionnement et en vue de garantir des performances minimales de traitement du gaz de charge, caractérisé en ce que :

- on dispose d'au moins un cycle auxiliaire de fonctionnement préprogrammé, différent du cycle nominal,
- lorsque les conditions de fonctionnement diffèrent des conditions nominales au point que l'unité de traitement (16) n'atteint plus ses performances minimales, on impose à l'unité de traitement (16) de suivre le ou un des cycles auxiliaires,
- le cycle nominal de fonctionnement est repéré par un triplet X.Y.Z, où X désigne le nombre d'adsorbeurs actifs de l'unité de traitement (16), Y le nombre d'adsorbeurs en adsorption simultanée, et Z le nombre d'équilibrages de pressions sur ledit cycle nominal, et
- au moins l'un du nombre X' d'adsorbeurs actifs, du nombre Y' d'adsorbeurs en adsorption simultanée, et du nombre Z' d'équilibrages de pressions sur le ou chaque cycle auxiliaire est différent du nombre correspondant du cycle nominal.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la composition du gaz de charge est une condition de fonctionnement.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la pression du gaz de charge ou la pression d'un gaz résiduaire en sortie de l'unité de traitement (16) sont des conditions de fonctionnement.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du gaz de charge est une condition de fonctionnement.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le débit du gaz de charge est une condition de fonctionnement.



6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on dispose d'étapes intermédiaires préprogrammées de passage d'un cycle à l'autre parmi les cycles nominal et auxiliaire(s).

5 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins l'un des équilibrages de pressions est un équilibrage partiel, de sorte que l'un au moins des nombres Z et Z' n'est pas un nombre entier.

10 8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycle nominal et le ou chaque cycle auxiliaire comportent au moins une étape d'adsorption à une haute pression (PH) du cycle, une étape de purge consistant en une dépressurisation à contre-courant jusqu'à la basse pression (PB) du cycle, une étape d'élution à ladite basse pression, et une étape de repressurisation jusqu'à ladite haute pression, le ratio  $\frac{\text{durée de la phase d'adsorption}}{\text{durée des étapes de purge et d'élution}}$  étant compris sensiblement entre  
15 0,5 et 2 pour chacun des cycles.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité de traitement est une unité de production d'hydrogène (16).

20 10. Installation de production combinée d'hydrogène et de monoxyde de carbone comportant :

- au moins un réacteur de production d'un gaz de synthèse,
- au moins une unité de décarbonatation du gaz de synthèse,
- au moins une unité d'épuration du gaz décarbonaté,
- au moins une unité cryogénique de production de monoxyde de carbone, reliée à une sortie de l'unité d'épuration, et
- 25 - au moins une unité de traitement par adsorption à modulation de pression reliée à une autre sortie de l'unité d'épuration

30 caractérisée en ce que ladite unité de traitement par adsorption à modulation de pression est apte à la mise en œuvre du procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 9.

11. Installation selon la revendication 10 caractérisée en ce qu'elle comporte une ligne 12 de traitement du gaz naturel, en aval de laquelle sont

raccordées à la fois à l'unité cryogénique 14 de production de monoxyde de carbone (CO) et une unité 16 de production d'hydrogène (H<sub>2</sub>).

La ligne de traitement 12 comporte, d'amont en aval :

- un réacteur 18 de production d'un gaz de synthèse, dans lequel le gaz naturel est désulfuré, des hydrocarbures lourds sont décomposés en méthane et en dioxyde de carbone, et le méthane est converti en gaz de synthèse riche en hydrogène et contenant du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone ;

- une unité 20 de décarbonatation par lavage aux amines, dont un flux résiduaire riche en dioxyde de carbone est recomprimé en 21 et recyclé en amont du réacteur 18 ; et

- une unité 22 d'épuration permettant d'arrêter la quasi-totalité de l'eau et d'abaisser fortement la teneur en dioxyde de carbone.

Une première sortie 24 de l'unité d'épuration 22 est raccordée à l'unité cryogénique 14, qui comporte une ligne 26 de retour à la ligne d'épuration pourvue d'un réchauffeur 27. Une deuxième sortie 28 de l'unité d'épuration 22 est raccordée à l'unité 16 de façon à fournir le gaz de charge pour cette unité 16.

L'unité d'épuration 22 comporte deux bouteilles d'adsorbants 22A, 22B mises en ligne de façon alternée pour assurer l'épuration par adsorption modulée en température du mélange gazeux qui sort de l'unité de lavage aux amines 20, l'adsorption de l'eau et du dioxyde de carbone s'effectuant à froid et la désorption de ces composants à chaud.

L'unité 16 comporte quant à elle six adsorbants R1 à R6, comportant chacun un matériau adsorbant adapté pour fixer par adsorption des impuretés, telles que les hydrocarbures et l'eau contenus dans le gaz de charge de la ligne 28.

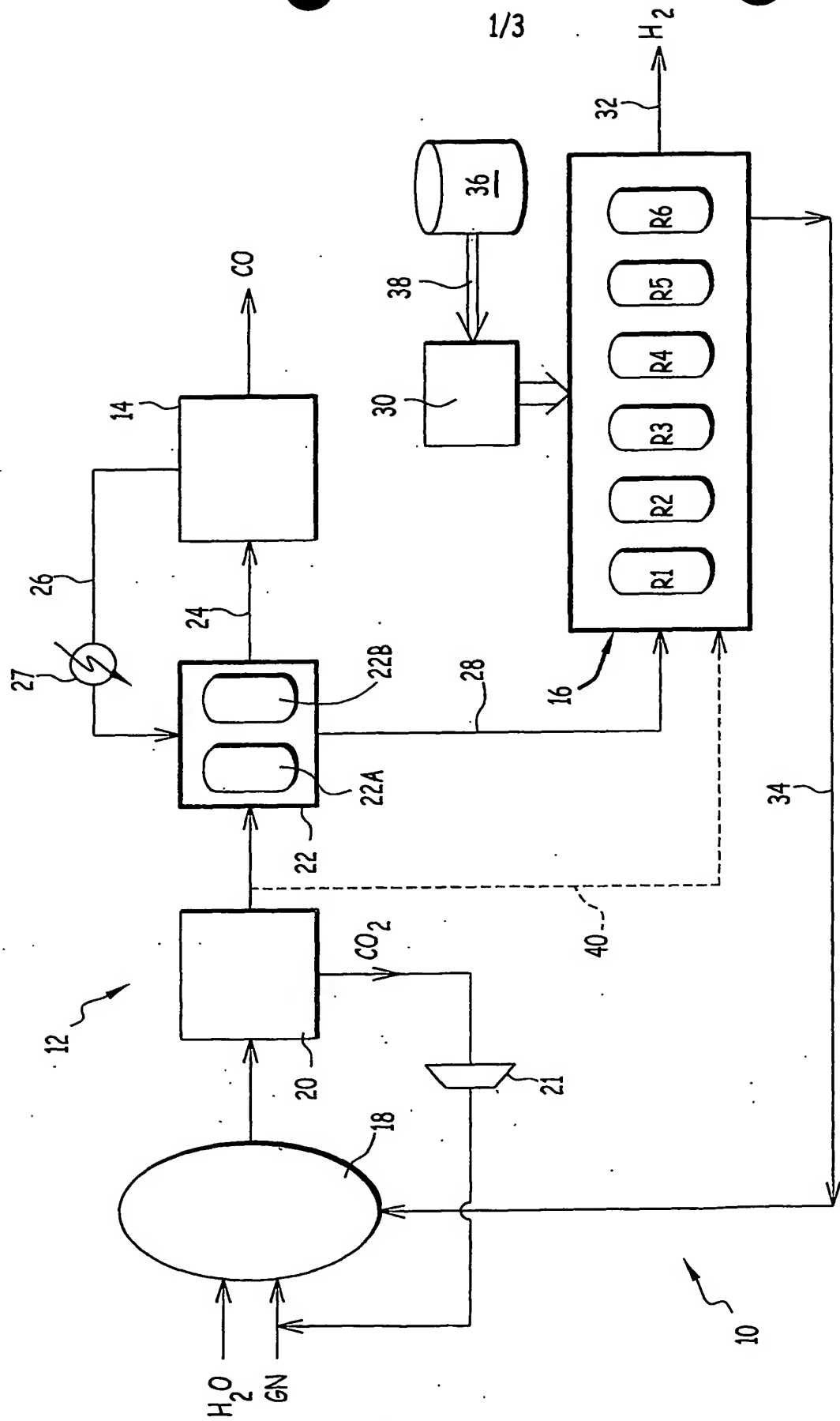


FIG. 1

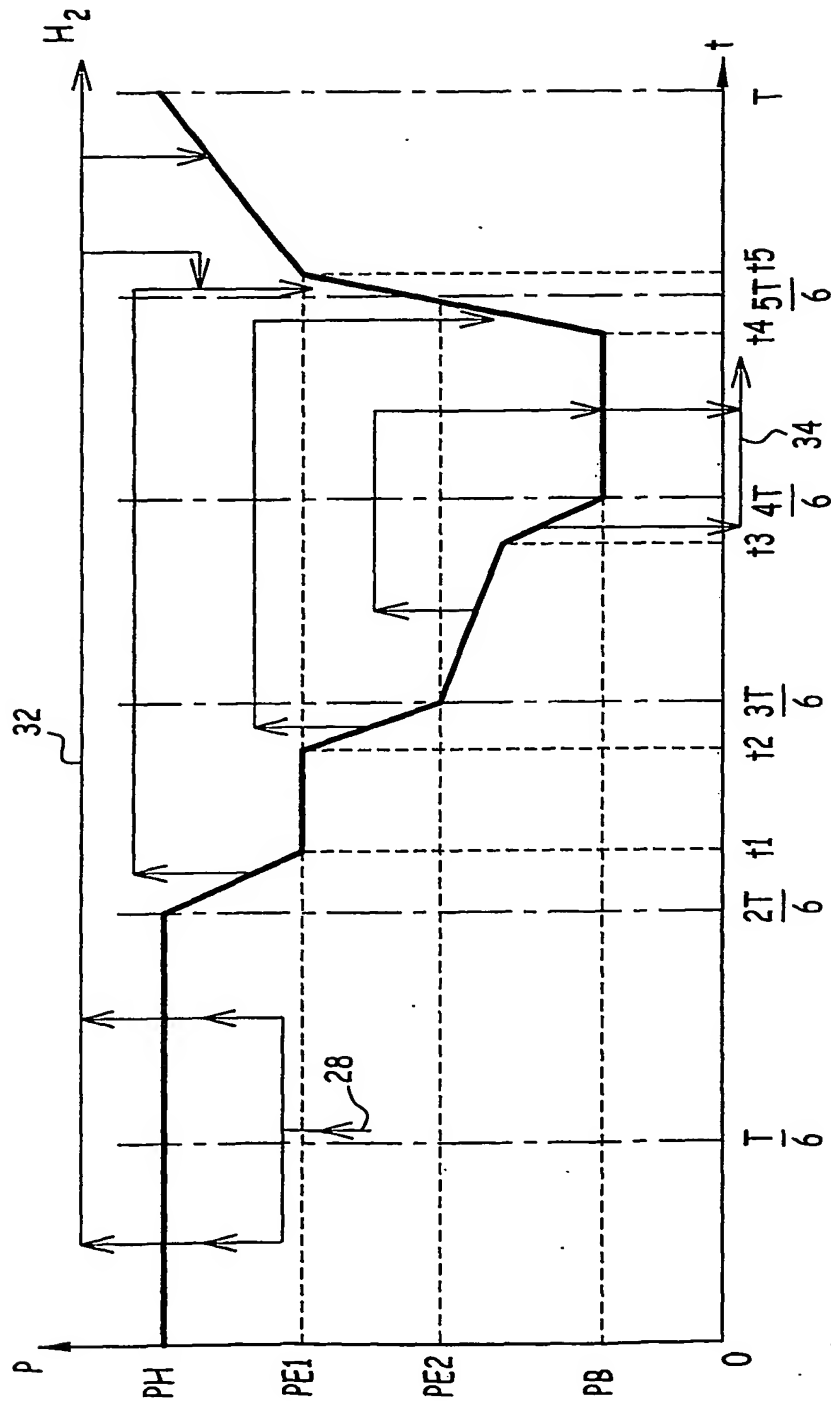


FIG.2

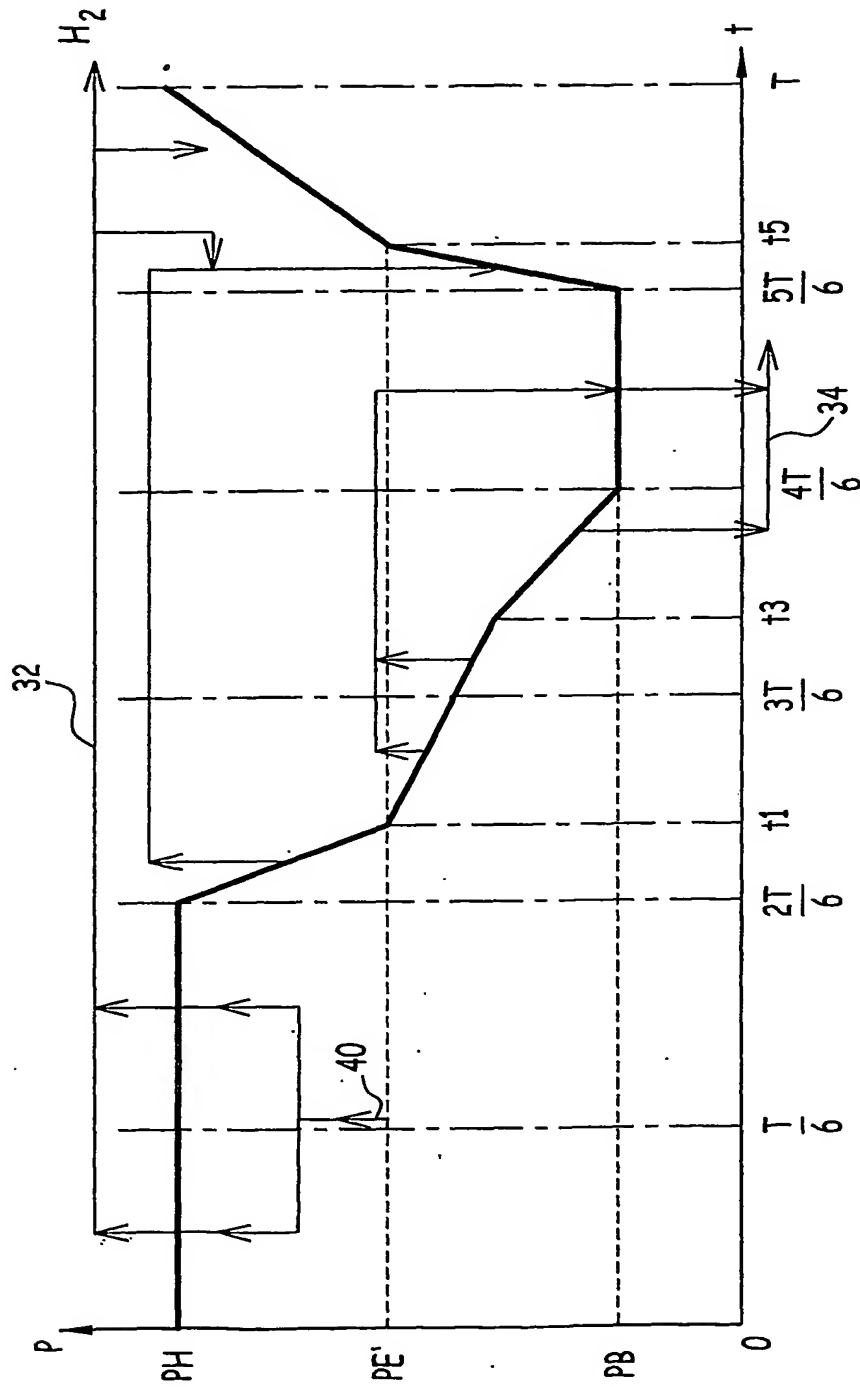


FIG.3

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/047 B01D53/04 C01B3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 375 220 A (PALL CORP) 27 June 1990 (1990-06-27) claims 1-14; figure 1 ---	1,3-8
X	US 5 407 465 A (LASALA KIMBERLY A ET AL) 18 April 1995 (1995-04-18) column 5, line 4 -column 6, line 43 column 8, line 33 -column 9, line 54; figure ---	1
X	EP 1 018 488 A (L'AIR LIQUIDE) 12 July 2000 (2000-07-12) column 1, line 57 -column 2, line 23 column 2, line 48 -column 3, line 29; figures 1,2 --- -/--	10,11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2003

Date of mailing of the international search report

04/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cubas Alcaraz, J

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indications where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 785 554 A (AIR LIQUIDE) 12 May 2000 (2000-05-12) page 5, line 22 -page 6, line 20 page 8, line 15 -page 11, line 11 page 11, line 25 - line 29; figures 1A,1B ----	1,3,5,6, 8,9
A	EP 0 925 821 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 30 June 1999 (1999-06-30) page 3, line 50 -page 4, line 53; figures 1A,1B,2A-4B ----	1-6,8
A	EP 0 458 350 A (UNION CARBIDE IND GASES TECH) 27 November 1991 (1991-11-27) column 2, line 37 - line 52 column 5, line 31 - line 45 column 6, line 16 -column 7, line 7 column 7, line 19 - line 24; figure ----	1,4,8
A	US 5 258 056 A (LACAVA ALBERTO I ET AL) 2 November 1993 (1993-11-02) column 2, line 55 -column 5, line 2 column 5, line 33 -column 6, line 60; figures 1-3 -----	1,5

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0375220	A	27-06-1990	US	4927434 A	22-05-1990
			DE	68923773 D1	14-09-1995
			DE	68923773 T2	14-12-1995
			EP	0375220 A1	27-06-1990
			ES	2075064 T3	01-10-1995
			GB	2225964 A , B	20-06-1990
US 5407465	A	18-04-1995	BR	9405122 A	26-12-1995
			CA	2138180 A1	17-06-1995
			CN	1107751 A	06-09-1995
			DE	69416797 D1	08-04-1999
			DE	69416797 T2	26-08-1999
			EP	0658365 A1	21-06-1995
			ES	2128497 T3	16-05-1999
			JP	2975282 B2	10-11-1999
			JP	7194919 A	01-08-1995
			KR	196100 B1	15-06-1999
EP 1018488	A	12-07-2000	FR	2788051 A1	07-07-2000
			EP	1018488 A1	12-07-2000
			US	6322611 B1	27-11-2001
FR 2785554	A	12-05-2000	FR	2785554 A1	12-05-2000
			EP	1000652 A1	17-05-2000
			JP	2000140552 A	23-05-2000
			US	6270556 B1	07-08-2001
EP 0925821	A	30-06-1999	US	5989313 A	23-11-1999
			BR	9805413 A	14-12-1999
			EP	0925821 A2	30-06-1999
EP 0458350	A	27-11-1991	US	5042994 A	27-08-1991
			AT	133636 T	15-02-1996
			BR	9102098 A	24-12-1991
			CA	2043183 A1	26-11-1991
			CN	1057404 A , B	01-01-1992
			DE	69116730 D1	14-03-1996
			DE	69116730 T2	02-10-1996
			EP	0458350 A1	27-11-1991
			ES	2082886 T3	01-04-1996
			JP	4227813 A	17-08-1992
			JP	7047103 B	24-05-1995
US 5258056	A	02-11-1993	AU	659185 B2	11-05-1995
			AU	2137392 A	01-04-1993
			CA	2074644 A1	28-03-1993
			GB	2259871 A , B	31-03-1993
			JP	5228324 A	07-09-1993
			ZA	9206502 A	03-05-1993



## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01D53/047 B01 04 C01B3/56

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 375 220 A (PALL CORP) 27 juin 1990 (1990-06-27) revendications 1-14; figure 1	1,3-8
X	US 5 407 465 A (LASALA KIMBERLY A ET AL) 18 avril 1995 (1995-04-18) colonne 5, ligne 4 -colonne 6, ligne 43 colonne 8, ligne 33 -colonne 9, ligne 54; figure	1
X	EP 1 018 488 A (L'AIR LIQUIDE) 12 juillet 2000 (2000-07-12) colonne 1, ligne 57 -colonne 2, ligne 23 colonne 2, ligne 48 -colonne 3, ligne 29; figures 1,2	10,11
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## ° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 novembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/12/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cubas Alcaraz, J

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents et, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 785 554 A (AIR LIQUIDE) 12 mai 2000 (2000-05-12) page 5, ligne 22 -page 6, ligne 20 page 8, ligne 15 -page 11, ligne 11 page 11, ligne 25 - ligne 29; figures 1A,1B ---	1,3,5,6, 8,9
A	EP 0 925 821 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 30 juin 1999 (1999-06-30) page 3, ligne 50 -page 4, ligne 53; figures 1A,1B,2A-4B ---	1-6,8
A	EP 0 458 350 A (UNION CARBIDE IND GASES TECH) 27 novembre 1991 (1991-11-27) colonne 2, ligne 37 - ligne 52 colonne 5, ligne 31 - ligne 45 colonne 6, ligne 16 -colonne 7, ligne 7 colonne 7, ligne 19 - ligne 24; figure ---	1,4,8
A	US 5 258 056 A (LACAVA ALBERTO I ET AL) 2 novembre 1993 (1993-11-02) colonne 2, ligne 55 -colonne 5, ligne 2 colonne 5, ligne 33 -colonne 6, ligne 60; figures 1-3 -----	1,5

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0375220	A	27-06-1990	US 4927434 A	22-05-1990
			DE 68923773 D1	14-09-1995
			DE 68923773 T2	14-12-1995
			EP 0375220 A1	27-06-1990
			ES 2075064 T3	01-10-1995
			GB 2225964 A , B	20-06-1990
US 5407465	A	18-04-1995	BR 9405122 A	26-12-1995
			CA 2138180 A1	17-06-1995
			CN 1107751 A	06-09-1995
			DE 69416797 D1	08-04-1999
			DE 69416797 T2	26-08-1999
			EP 0658365 A1	21-06-1995
			ES 2128497 T3	16-05-1999
			JP 2975282 B2	10-11-1999
			JP 7194919 A	01-08-1995
			KR 196100 B1	15-06-1999
EP 1018488	A	12-07-2000	FR 2788051 A1	07-07-2000
			EP 1018488 A1	12-07-2000
			US 6322611 B1	27-11-2001
FR 2785554	A	12-05-2000	FR 2785554 A1	12-05-2000
			EP 1000652 A1	17-05-2000
			JP 2000140552 A	23-05-2000
			US 6270556 B1	07-08-2001
EP 0925821	A	30-06-1999	US 5989313 A	23-11-1999
			BR 9805413 A	14-12-1999
			EP 0925821 A2	30-06-1999
EP 0458350	A	27-11-1991	US 5042994 A	27-08-1991
			AT 133636 T	15-02-1996
			BR 9102098 A	24-12-1991
			CA 2043183 A1	26-11-1991
			CN 1057404 A , B	01-01-1992
			DE 69116730 D1	14-03-1996
			DE 69116730 T2	02-10-1996
			EP 0458350 A1	27-11-1991
			ES 2082886 T3	01-04-1996
			JP 4227813 A	17-08-1992
			JP 7047103 B	24-05-1995
US 5258056	A	02-11-1993	AU 659185 B2	11-05-1995
			AU 2137392 A	01-04-1993
			CA 2074644 A1	28-03-1993
			GB 2259871 A , B	31-03-1993
			JP 5228324 A	07-09-1993
			ZA 9206502 A	03-05-1993

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**